

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

|   |   |
|---|---|
| Date of mailing (day/month/year)<br>17 March 1999 (17.03.99)          |   |
| International application No.<br>PCT/EP98/04614                       | Applicant's or agent's file reference<br>H 33 217           |
| International filing date (day/month/year)<br>23 July 1998 (23.07.98) | Priority date (day/month/year)<br>01 August 1997 (01.08.97) |
| Applicant<br>BLUM, Joachim et al                                      |   |

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
08 January 1999 (08.01.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

|   |                                    |
|---|------------------------------------|
| The International Bureau of WIPO<br>34, chemin des Colombettes<br>1211 Geneva 20, Switzerland | Authorized officer<br>Nicola Wolff |
| Facsimile No.: (41-22) 740.14.35  | Telephone No.: (41-22) 338.83.38   |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Translation

|   |   |   |
|---|---|---|
| Applicant's or agent's file reference<br>H 33 217   | <b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) |   |
| International application No.<br>PCT/EP98/04614   | International filing date (day/month/year)<br>23 July 1998 (23.07.1998)   | Priority date (day/month/year)<br>01 August 1997 (01.08.1997) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC<br>B05D 7/00 |   |   |
| Applicant<br>HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG                               |   |   |

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.



This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 1 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

|   |  |
|---|--|
| Date of submission of the demand<br>08 January 1999 (08.01.1999)  | Date of completion of this report<br>05 November 1999 (05.11.1999) |
| Name and mailing address of the IPEA/EP<br>European Patent Office<br>D-80298 Munich, Germany<br>Facsimile No. 49-89-2399-4465 | Authorized officer<br><br>Telephone No. 49-89-2399-0               |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP98/04614

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-24, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☒ the claims, Nos. 2-10, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1, filed with the letter of 20 May 1999 (20.05.1999),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages \_\_\_\_\_

☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 98/04614

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

|                               |        |      |     |
|-------------------------------|--------|------|-----|
| Novelty (N)                   | Claims | 1-10 | YES |
|                               | Claims |      | NO  |
| Inventive step (IS)           | Claims | 1-10 | YES |
|                               | Claims |      | NO  |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-10 | YES |
|                               | Claims |      | NO  |

### 2. Citations and explanations

#### Claim 1

D1 = DE-A-44 24 299 discloses a method for producing a three-dimensional substrate without spraying, said substrate being provided with a protective and decorative layered composite, wherein a priming layer consisting of a coating agent is applied to an electrically conductive substrate.

Neither D1 nor any other document cited in the search report discloses:

- that the applied priming layer is electrically conductive,
  - that this priming layer is baked,
  - that the substrate is formed thereafter,
  - that a second coating layer is deposited electrophoretically,
- and
- that a plastic film is also applied to this layered composite.

A person skilled in the art would not anticipate this combination of features.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Therefore, the subject matter of Claim 1 is novel, industrially applicable, and involves an inventive step, and thus meets the requirements of PCT Article 33.

**Claims 2-8**

These dependent claims concern embodiments of the disclosed method.

**Claims 9 and 10**

These claims concern products that are produced according to the claimed method.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.  
PCT/EP 98/04614

**VII. Certain defects in the international application**

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

A document that reflects the prior art described on pages 1 and 2 has not been indicated in the description (PCT Rule 5.1(a)(ii)).

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. Claims 1, 9, and 10 are worded as separate, independent claims; however, they appear to concern one and the same subject matter and obviously differ only by diverging definitions of the subject matter for which protection is sought. Therefore, the claims are not concisely worded. Furthermore, the claims as a whole lack clarity since it is difficult, if not impossible, to determine the subject matter for which protection is sought in view of the large number of independent claims, thereby making it unreasonably difficult for third parties to ascertain the desired scope of protection.

For this reason, Claims 1, 9, and 10 do not meet the requirements of PCT Article 6.

2. Claim 10 concerns a substrate which is provided with the claimed layered composite. This type of formulation suggests to a person skilled in the art that the layered composite does not have a substrate itself, which is contradicted by the subject matter of Claim 1, according to which a substrate is already a part of the layered composite.

Therefore, Claim 10 does not meet the requirements of clarity as per PCT Article 6.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

REC'D 09 NOV 1999

## PCT

WIPO PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



17

|  |   |  |
|--|---|--|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts<br><b>H 33 217</b>   | <b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416) |  |
| Internationales Aktenzeichen<br><b>PCT/EP98/04614</b>  | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)<br><b>23/07/1998</b>  | Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)<br><b>01/08/1997</b> |
| Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK<br><b>B05D7/00</b> |   |  |
| Anmelder<br><b>HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER H...</b>                                     |   |  |

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
 Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

|  |   |
|--|---|
| Datum der Einreichung des Antrags<br><br><b>08/01/1999</b>   | Datum der Fertigstellung dieses Berichts<br><br><b>05. 11. 99</b>   |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:<br><br> <b>Europäisches Patentamt</b><br><b>D-80298 München</b><br><b>Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d</b><br><b>Fax: +49 89 2399 - 4465</b> | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br><b>Golombek, G</b><br><br><b>Tel. Nr. +49 89 2399 2909</b>  |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/04614

## I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

### Beschreibung, Seiten:

1-24 ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

2-10 ursprüngliche Fassung

1 eingegangen am 22/05/1999 mit Schreiben vom 20/05/1999

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:
- ☐ Ansprüche,      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,      Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

|                                |                    |
|--------------------------------|--------------------|
| Neuheit (N)                    | Ja: Ansprüche 1-10 |
|                                | Nein: Ansprüche    |
| Erfinderische Tätigkeit (ET)   | Ja: Ansprüche 1-10 |
|                                | Nein: Ansprüche    |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) | Ja: Ansprüche 1-10 |
|                                | Nein: Ansprüche    |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**2. Unterlagen und Erklärungen**

**siehe Beiblatt**

**VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:

**siehe Beiblatt**

**VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

**siehe Beiblatt**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## **Zum Punkt V**

### **Anspruch 1**

Dokument D1 = DE-A-44 24 299 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen, mit einer schützenden und dekorativen Schichtenverbund versehenen Substrates unter Vermeidung des Spritzauftrages, wobei auf ein elektrisch leitfähiges Substrat eine Grundierschicht aus einem Überzugsmittel aufgebracht wird.

Weder D1 noch anderen im Recherchenbericht genannten Dokumente offenbaren:

- daß die aufgebrachte Grundierschicht elektrisch leitfähig sein soll,
- daß diese Grundierschicht eingebrannt wird,
- daß das Substrat nachfolgend verformt wird,
- daß eine zweite Überzugsschicht auf den Schichtenverbund elektrophoretisch abgeschieden wird,

und

- daß auf diesen Schichtenverbund noch eine Kunststoffolie aufgebracht wird.

Der Fachmann erhält aufgrund seines Wissens keine Hinweise auf eine solche Kombination von Merkmalen.

Daher ist der Gegenstand des Anspruchs 1 neu, gewerblich anwendbar, beruht auf einer erfinderischen Tätigkeit und der Anspruch selbst erfüllt die Erfordernisse des Artikels 33 PCT.

### **Ansprüche 2 - 8**

Diese abhängigen Ansprüche betreffen Ausgestaltungen des offenbarten Verfahrens.

### **Ansprüche 9 und 10**

Diese Ansprüche beziehen sich auf Produkte, die gemäß dem beanspruchten Verfahren hergestellt worden sind.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

### **Zum Punkt VII**

Ein Dokument, das den auf Seiten 1 und 2 beschriebenen Stand der Technik widerspiegelt, wurde in der Beschreibung nicht angegeben (Regel 5.1 a) ii) PCT).

### **Zum Punkt VIII**

- 1 Die Ansprüche 1, 9 und 10 wurden zwar als getrennte, unabhängige Ansprüche abgefaßt, sie scheinen sich aber tatsächlich auf ein und denselben Gegenstand zu beziehen und unterscheiden sich voneinander offensichtlich nur durch voneinander abweichende Definitionen des Gegenstandes, für den Schutz begehrt wird. Somit sind die Ansprüche nicht knapp gefaßt. Ferner mangelt es den Ansprüchen insgesamt an Klarheit, da es aufgrund der Zahl unabhängiger Ansprüche schwierig, wenn nicht unmöglich ist, den Gegenstand des Schutzbegehrens zu ermitteln, und damit Dritten die Feststellung des Schutzzumfangs in unzumutbarer Weise erschwert wird.

Aus diesem Grund erfüllen die Ansprüche 1, 9 und 10 nicht die Erfordernisse des Artikels 6 PCT.

- 2 Anspruch 10 richtet sich auf ein Substrat, das mit dem beanspruchten Schichtenverbund versehen ist. Durch eine solche Formulierung wird dem Fachmann suggeriert, daß der Schichtenverbund selbst kein Substrat aufweist, was allerdings dem Gegenstand des Anspruches 1 widerspricht, wonach ein Substrat bereits ein Teil des Schichtverbundes ist.

Daher erfüllt Anspruch 10 nicht die Erfordernisse der Klarheit gemäß Artikel 6 PCT.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



H 33 217

Herberts Gesellschaft mit beschränkter Haftung

PCT/EP98/04614

5

**Neuer Patentanspruch 1:**

1. Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen, mit einem schützenden und dekorativen Schichtenverbund versehenen Substrats unter Vermeidung des Spritzauftrags, dadurch gekennzeichnet, daß auf ein elektrisch leitfähiges Substrat eine im eingebrannten Zustand elektrisch leitfähige Grundierungsschicht aus einem Überzugsmittel (I) aufgebracht und eingebrannt wird, worauf ein noch nicht in der gewünschten dreidimensionalen Form vorliegendes Substrat verformt wird, worauf eine zweite Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) elektrophoretisch abgeschieden und eingebrannt wird und worauf eine Kunststoffolie aufgebracht wird.

GEÄNDERTES BLATT

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

# PCT

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

|   |   |   |
|---|---|---|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts<br><b>H 33 217</b>                  | <b>WEITERES<br/>VORGEHEN</b><br>siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen<br>Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit<br>zutreffend, nachstehender Punkt 5 |   |
| Internationales Aktenzeichen<br><b>PCT/EP 98/04614</b>                      | Internationales Anmeldedatum<br>(Tag/Monat/Jahr)<br><b>23/07/1998</b>   | (Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)<br><b>01/08/1997</b> |
| Anmelder<br><br><b>HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER H. . . et al.</b> |   |   |

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nichtrecherchierbar erwiesen (siehe Feld I).
2. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).
3. ☐ In der internationalen Anmeldung ist ein Protokoll einer Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz offenbart; die internationale Recherche wurde auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt.
  - ☐ das zusammen mit der internationalen Anmeldung eingereicht wurde.
  - ☐ das vom Anmelder getrennt von der internationalen Anmeldung vorgelegt wurde.
    - ☐ dem jedoch keine Erklärung beigelegt war, daß der Inhalt des Protokolls nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der eingereichten Fassung hinausgeht.
  - ☐ das von der Internationalen Recherchenbehörde in die ordnungsgemäße Form übertragen wurde.
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung
  - ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
  - ☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt.
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung
  - ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
  - ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der Feld III angegebenen Fassung von dieser Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Internationalen Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen:  
Abb. Nr. \_\_\_\_\_
  - ☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen
  - ☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
  - ☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.☐ keine der Abb.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|  |           |   |
|--|-----------|---|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b><br><b>B05D 7/00</b>   | <b>A1</b> | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> <b>WO 99/06158</b><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 11. Februar 1999 (11.02.99)   |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/04614<br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 23. Juli 1998 (23.07.98)<br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br>197 33 312.5 1. August 1997 (01.08.97) DE<br><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAF-<br>TUNG [DE/DE]; Christbusch 25, D-42285 Wuppertal (DE).<br><b>(72) Erfinder; und</b><br><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BLUM, Joachim [DE/DE];<br>Johann-Scheibler-Strasse 14, D-42897 Remscheid (DE).<br>KLEIN, Klausjörg [DE/DE]; Richard-Strauss-Allee 33,<br>D-42289 Wuppertal (DE).<br><b>(74) Anwalt:</b> TÜRK GILLE HRABAL; Brucknerstrasse 20,<br>D-40593 Düsseldorf (DE).   |           | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, CA, CN, HU, JP, MX, SI, US,<br>europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,<br>FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i><br><i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i><br><i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i><br><i>eintreffen.</i> |
| <b>(54) Title:</b> METHOD FOR APPLYING A PROTECTIVE AND DECORATIVE LAYERED COMPOSITE<br><b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR AUFBRINGUNG EINES SCHÜTZENDEN UND DEKORATIVEN SCHICHTENVERBUNDES<br><b>(57) Abstract</b><br><p>The invention relates to a method for producing a three-dimensional substrate with a protective and decorative layered composite. According to said method, a priming layer which consists of a coating agent (I) and which is electrically conductive when baked is applied to an electrically conductive substrate without spraying and baked. A substrate which is not yet in the desired three-dimensional form is then formed, a second coating layer consisting of a coating agent (II) which can be deposited by electrophoresis is deposited electrophoretically and baked, and a plastic film is applied.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b><br><p>Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen, mit einem schützenden und dekorativen Schichtenverbund versehenen Substrats, bei dem auf ein elektrisch leitfähiges Substrat eine im eingebrannten Zustand elektrisch leitfähige Grundierungsschicht aus einem Überzugsmittel (I) unter Vermeidung des Spritzauftrags aufgebracht und eingebrannt wird, worauf ein noch nicht in der gewünschten dreidimensionalen Form vorliegendes Substrat verformt wird, worauf eine zweite Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) elektrophoretisch abgeschieden und eingebrannt wird und worauf eine Kunststoffolie aufgebracht wird.</p> |           |   |

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                              |    |                                   |    |   |    |                                |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                           | LS | Lesotho   | SI | Slowenien                      |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                          | LT | Litauen   | SK | Slowakei                       |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                        | LU | Luxemburg                                       | SN | Senegal                        |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                             | LV | Lettland  | SZ | Swasiland                      |
| AZ | Aserbajdschan                | GB | Vereinigtes Königreich            | MC | Monaco  | TD | Tschad                         |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                          | MD | Republik Moldau                                 | TG | Togo                           |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                             | MG | Madagaskar                                      | TJ | Tadschikistan                  |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                            | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan                   |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                      |    |   | TR | Türkei                         |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                            | ML | Mali  | TT | Trinidad und Tobago            |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                            | MN | Mongolei  | UA | Ukraine                        |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                            | MR | Mauretanien                                     | UG | Uganda                         |
| BY | Belarus                      | IS | Island                            | MW | Malawi  | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                           | MX | Mexiko  |    |                                |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                             | NE | Niger   | UZ | Usbekistan                     |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                             | NL | Niederlande                                     | VN | Vietnam                        |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                       | NO | Norwegen  | YU | Jugoslawien                    |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | NZ | Neuseeland                                      | ZW | Zimbabwe                       |
| CM | Kamerun                      |    |                                   | PL | Polen   |    |                                |
| CN | China                        | KR | Republik Korea                    | PT | Portugal  |    |                                |
| CU | Kuba                         | KZ | Kasachstan                        | RO | Rumänien  |    |                                |
| CZ | Tschechische Republik        | LC | St. Lucia                         | RU | Russische Föderation                            |    |                                |
| DE | Deutschland                  | LI | Liechtenstein                     | SD | Sudan   |    |                                |
| DK | Dänemark                     | LK | Sri Lanka                         | SE | Schweden  |    |                                |
| EE | Estland                      | LR | Liberia                           | SG | Singapur  |    |                                |

Verfahren zur Aufbringung eines schützenden und dekorativen  
Schichtenverbundes

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenausstattung von elektrisch leitfähigen dreidimensionalen Substraten mit einem schützenden und dekorativen Schichtenverbund sowie die so hergestellten Schichtenverbunde.

Heutige Automobilserienlackierungen bestehen meist aus einer Basislack/Klarlack-Decklackierung, die auf eine elektrophoretisch grundierte und mit Füller beschichtete Karosse aufgebracht wird. Dabei werden Füller, Basislack und Klarlack durch Spritzen aufgebracht. Im Lackierprozeß fällt problematischer Lackschlamm aus der Spritzapplikation in großen Mengen an. Der Lackierprozeß erfordert eine aufwendige Logistik beim Fahrzeughersteller als Folge der aus unterschiedlichen Lackmaterialien aufzubringenden Lackschichten als auch der Farbtonvielfalt, in der einzelne der Lackschichten hergestellt werden. So werden die Basislackschichten, bei vielen Automobilherstellern aber auch die Füllerschichten, in mehreren unterschiedlichen Farbtönen appliziert.

In der Bundesrepublik Deutschland beispielsweise ist der Farbton von als Taxi gekennzeichneten Fahrzeugen vorgeschrieben. Ausgediente Taxifahrzeuge sind schwer verkäuflich, da sie als ehemalige Taxen erkannt werden können. Aus diesem Grunde hat man übliche, nicht in Taxifarbton lackierte PKW mit einer in Taxifarbton gehaltenen, den eigentlichen Farbton der Mehrschichtlackierung verdeckenden Kunststoffolie überklebt. Diese Folie kann später vom ausgedienten Taxi entfernt werden, wobei die eigentliche Lackierung wieder zum Vorschein kommt.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines logistisch einfachen und Lackierabfälle vermeidenden Verfahrens, das es gestattet die Oberfläche dreidimensionaler Substrate, insbesondere von Kraftfahrzeugen schützend zu

beschichten und dekorativ auszustatten. Insbesondere soll das Verfahren umweltfreundlich und rationell durchführbar sein.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst werden kann durch ein Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen, mit einem schützenden und dekorativen Schichtenverbund versehenen Substrats, das dadurch gekennzeichnet ist, daß auf ein elektrisch leitfähiges Substrat eine im eingebrannten Zustand elektrisch leitfähige Grundierungsschicht aus einem Überzugsmittel (I) unter Vermeidung des Spritzauftrags aufgebracht und eingebrannt wird, worauf ein noch nicht in der gewünschten dreidimensionalen Form vorliegendes Substrat verformt wird, worauf eine zweite Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) elektrophoretisch abgeschieden und eingebrannt wird und worauf eine Kunststoffolie aufgebracht wird.

Insbesondere wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die leitfähige Grundierungsschicht durch Streichen, Walzen, Tauchen oder Fluten aufgebracht. Besonders bevorzugt ist das Aufbringen der leitfähigen Grundierungsschicht im Coil-Coating-Verfahren, durch autophoretische Abscheidung oder elektrophoretische Abscheidung. Die leitfähige Grundierungsschicht kann auf der gesamten Oberfläche, z.B. beidseitig auf das Substrat aufgebracht werden. Das Substrat kann sich schon vor Aufbringung der Grundierungsschicht in der gewünschten dreidimensionalen Form befinden. Es ist auch möglich das Substrat erst nach Aufbringen und Einbrennen der leitfähigen Grundierungsschicht dreidimensional zu verformen, wobei es vorher gegebenenfalls gestanzt oder geschnitten wird. Die Verformung kann nach dem Fachmann für das jeweilige Substrat geläufigen Verfahren erfolgen, z.B. durch Tiefziehen. Das Substrat kann auch in der Form von Einzelteilen vorliegen, die vor Aufbringen der zweiten Überzugsschicht zu einer Konstruktion zusammengefaßt werden können, wobei die Einzelteile schon vorher mit der Grundierungsschicht versehen sein können.

Die im eingebrannten Zustand elektrisch leitfähige Überzugsschicht kann aus unterschiedlichen Überzugsmitteln (I) aufgebracht werden, wobei erfindungsgemäß



keine Spritzauftragsverfahren zur Anwendung kommen.

Eine erste bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung eines schützenden und dekorativen Schichtenverbundes auf einem dreidimensionalen, elektrisch leitfähigen Substrat, bei dem auf ein Coil aus Metallblech beidseitig im Coil Coating-Verfahren eine im eingebrannten Zustand elektrisch leitfähige Grundierungsschicht aus einem Grundierungsüberzugsmittel (Ia) aufgebracht und eingebrannt wird, aus dem Coil anschließend Blechteile ausgestanzt und im Tiefziehverfahren verformt und gegebenenfalls zu einer Konstruktion zusammengefügt werden, worauf eine zweite Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) elektrophoretisch abgeschieden und eingebrannt wird und worauf anschließend eine Kunststoffolie aufgebracht wird.

Eine zweite bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung eines schützenden und dekorativen Schichtenverbundes auf einem dreidimensionalen, elektrisch leitfähigen und eine autophoretisch beschichtbare Oberfläche aufweisenden Substrat, bei dem eine im eingebrannten Zustand elektrisch leitfähige Grundierungsschicht aus einem autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (Ib) autophoretisch abgeschieden und eingebrannt wird, worauf eine weitere Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) elektrophoretisch abgeschieden und eingebrannt wird und worauf anschließend eine Kunststoffolie aufgebracht wird.

Eine dritte und besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung eines schützenden und dekorativen Schichtenverbundes auf einem dreidimensionalen, elektrisch leitfähigen Substrat, bei dem eine im eingebrannten Zustand elektrisch leitfähige Grundierungsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel (Ic) elektrophoretisch abgeschieden und eingebrannt wird, worauf eine weitere Überzugsschicht aus einem von (Ic) verschiedenen elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) elektrophoretisch abgeschieden und eingebrannt wird und worauf anschließend eine Kunststoffolie aufgebracht wird.

Bei der ersten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Grundierungsschicht aus einem Grundierungsüberzugsmittel (Ia) in einer Schichtdicke erstellt, daß sich im eingebrannten Zustand eine elektrisch leitfähige Überzugsschicht ergibt. Nach dem Ausstanzen und Verformen der so grundierten und gegebenenfalls zu einer Konstruktion, insbesondere einer Automobilkarosserie  
5 zusammengefügt Blechteile kann dann die zweite Schicht durch elektrophoretische Abscheidung aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel (II) aufgebracht werden.

Bei den Grundierungsüberzugsmitteln (Ia) handelt es sich insbesondere um flüssige, im Coil Coating-Verfahren applizierbare Überzugsmittel. Es kann sich um Überzugsmittel auf wäßriger Basis oder auf Basis organischer Lösemittel handeln. Sie können physikalisch trocknend sein. In der Regel sind sie unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzbar. Dabei kann es sich um selbst- oder fremdvernetzende Systeme  
10 handeln.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren für die Herstellung der Grundierungsschicht verwendbaren Grundierungsüberzugsmittel (Ia) enthalten ein oder mehrere filmbildende Bindemittel. Sie können, insbesondere falls die Bindemittel nicht selbstvernetzend oder physikalisch trocknend oder thermoplastisch sind,  
20 gegebenenfalls auch Vernetzer enthalten. Sowohl die Bindemittelkomponente als auch die Vernetzerkomponente unterliegen an sich keinerlei Beschränkung; es können lackübliche, dem Fachmann geläufige Harze verwendet werden. Beispielsweise können als filmbildende Bindemittel Polyester-, Polyurethan-, Epoxid- und/oder  
25 Polymerisatharze verwendet werden.

Die Auswahl der gegebenenfalls enthaltenen Vernetzer richtet sich nach der Funktionalität der Bindemittel, d.h. die Vernetzer werden aus üblichen, dem Fachmann geläufigen Vernetzern so ausgewählt, daß sie eine zur Funktionalität der Bindemittel komplementäre, reaktive Funktionalität aufweisen. Beispiele für solche komplementäre Funktionalitäten zwischen Bindemittel und Vernetzer sind:  
30 Hydroxyl/Methylolether, Hydroxyl/ blockiertes Isocyanat. Sofern miteinander

verträglich, können auch mehrere solcher komplementärer Funktionalitäten nebeneinander vorliegen. Die gegebenenfalls in den Grundierungsüberzugsmitteln (Ia) verwendeten Vernetzer können einzeln oder im Gemisch vorliegen.

5 Es ist im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, wenn die im Coil Coating-Verfahren applizierten Grundierungsüberzugsmittel (Ia) elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile enthalten, die der Grundierungsschicht im eingebrannten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) ausreichend niedrigen  
10 spezifischen Widerstand verleihen, im allgemeinen unter  $10^8 \Omega \text{ cm}$ , beispielsweise zwischen  $10^3$  und  $10^8 \Omega \text{ cm}$ . Hierdurch wird auch Punktschweißbarkeit der Grundierungsüberzugsschicht gewährleistet. Beispiele für derartige elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile sind teilchenförmige elektrische Leiter oder Halbleiter, wie sie für diesen Zweck üblich und dem Fachmann geläufig sind,  
15 beispielsweise Eisenoxidschwarz, Graphit, Leitfähigkeitsruß, Metallpulver, z.B. aus Aluminium, Zink, Kupfer oder Edelstahl, Molybdändisulfid, spezielle Leitfähigkeitspigmente auf der Basis von Glimmerplättchen, z.B. mit mit Antimon dotiertem Zinndioxid umhüllte Glimmerplättchen. Die elektrische Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile sind in dem Grundierungsüberzugsmittel (Ia) in einer  
20 derartigen Menge enthalten, daß der gewünschte spezifische Widerstand der Grundierungsüberzugsschicht im eingebrannten Zustand erreicht wird. Bezogen auf den Festkörpergehalt des Grundierungsüberzugsmittels (Ia) beträgt der Anteil des oder der elektrischen Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile beispielsweise zwischen 1 und 30 Gew.-%. Der Anteil kann vom Fachmann leicht ermittelt werden; er ist  
25 beispielsweise abhängig vom spezifischen Gewicht, der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und der Teilchengröße der eingesetzten elektrischen Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile. Es können ein oder mehrere dieser Bestandteile in Kombination vorliegen.

30 Die Grundierungsüberzugsmittel (Ia) können Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten. Als Pigmente bzw. Füllstoffe kommen beispielsweise übliche, anorganische oder organische Pigmente und/oder Füllstoffe in Frage. Beispiele sind Ruß, Titandioxid,

Eisenoxidpigmente, Kaolin, Talkum, Siliciumdioxid und insbesondere Korrosionsschutzpigmente, wie Zinkchromat, Strontiumchromat, Bleisilikat, Zinkphosphat, Aluminiumphosphat, Strontiumaluminiumpolyphosphathydrat.

5 Die Grundierungsüberzugsmittel (Ia) können weiterhin übliche Additive enthalten. Beispiele dafür sind übliche Lackadditive, wie Netzmittel, Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, Verlaufsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antischaummittel und insbesondere Gleitmittel, beispielsweise Wachse wie Polyethylenwachs, Molybdändisulfid, Graphit.

10 Zur Erzeugung von Grundierungsschichten geeignete, im Coil Coating-Verfahren applizierbare Grundierungsüberzugsmittel (Ia), die keine speziellen oder keine ausreichende Mengen an elektrische Leitfähigkeit vermittelnden Bestandteile enthalten, sind solche, aus denen bei Einhaltung einer niedrigen Trockenschichtdicke von beispielsweise 1 bis 3  $\mu\text{m}$  Grundierungsschichten erzeugt werden können, die im  
15 eingebrannten Zustand eine zur Abscheidung einer nachfolgenden Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) ausreichende elektrische Leitfähigkeit sowie bevorzugt auch Punktschweißfähigkeit aufweisen.

20 Bei den zur Erzeugung von Grundierungsschichten bevorzugt verwendbaren, im Coil Coating-Verfahren applizierbaren Grundierungsüberzugsmitteln (Ia), die aufgrund ihres Gehaltes an elektrische Leitfähigkeit vermittelnden Bestandteilen in höherer Trockenschichtdicke von beispielsweise 2 bis 15  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von 3 bis 10  $\mu\text{m}$  appliziert werden können, handelt es sich um Überzugsmittel, aus denen  
25 Grundierungsschichten erzeugt werden können, die im eingebrannten Zustand einen zur Abscheidung einer nachfolgenden Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) ausreichend niedrigen spezifischen elektrischen Widerstand aufweisen und die bevorzugt punktschweißbar sind.

30 Als Substrate für die erste Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dienen zu Coils aufgerollte Metallbleche beispielsweise mit einer für den Karosseriebau typischen Blechstärke von 0,7 bis 1,3 mm, beispielsweise aus Eisen,

Zink, Aluminium oder entsprechenden Legierungen. Bevorzugt ist verzinktes Blech, beispielsweise verzinktes Stahlblech. Die Metalloberflächen können vorbehandelt, beispielsweise mit einer Phosphatierung und gegebenenfalls Passivierung versehen sein.

Das Grundierungsüberzugsmittel (Ia) wird im Coil Coating-Verfahren beidseitig auf das Metallblechsubstrat aufgewalzt. Handelt es sich um ein Grundierungsüberzugsmittel (Ia), welches keine speziellen elektrische Leitfähigkeit vermittelnden Bestandteile enthält, so wird es in einer ausreichend niedrigen Trockenschichtdicke aufgebracht, die eine zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) ausreichende elektrische Leitfähigkeit gewährleistet, d.h. in einer noch nicht elektrisch isolierenden Trockenschichtdicke, beispielsweise in einer Trockenschichtdicke von 1 bis 3  $\mu\text{m}$ . Handelt es sich hingegen um eines der im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugten Grundierungsüberzugsmittel (Ia), welches der ersten Überzugsschicht im eingebrannten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand verleihende elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile enthält, so wird das Grundierungsüberzugsmittel (Ia) in einer Trockenschichtdicke von beispielsweise 2 bis 15  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von 3 bis 10  $\mu\text{m}$  aufgebracht. Das Einbrennen der Grundierungsüberzugsschicht erfolgt kurzzeitig, beispielsweise innerhalb 30 bis 60 Sekunden, bei hohen Temperaturen, beispielsweise bei 300 bis 370°C, wobei beispielsweise maximale Objekttemperaturen (PMT, peak metal temperature) zwischen 200 und 260°C erreicht werden, was z.B. in einem Konvektionsofen erfolgen kann.

Aus dem beidseitig mit der eingebrannten Grundierungsschicht versehenen Metallcoil werden in üblicher Weise Blechteile mit der gewünschten Form ausgestanzt und anschließend verformt, z.B. im Tiefziehverfahren. Die verformten Teile können dann, gegebenenfalls zusammen mit Bauteilen aus anderen Werkstoffen, zu einer Konstruktion, insbesondere einer Karosse zusammengefügt werden, beispielsweise

durch Kleben und/oder Clinchen und/oder Schrauben und/oder bevorzugt Schweißen, beispielsweise Punktschweißen. Bei den Bauteilen aus anderen Werkstoffen kann es sich beispielsweise um anderweitig vorbeschichtete oder unbeschichtete Metalle oder Kunststoffe handeln, bevorzugt sind dabei Bauteile mit elektrisch leitfähiger und elektrophoretisch beschichtbarer Oberfläche.

Bei der zweiten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Grundierungsschicht aus einem autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (Ib) autophoretisch abgeschieden und eingebrannt, wobei sich im eingebrannten Zustand eine elektrisch leitfähige Überzugsschicht ergibt. Danach kann die zweite Schicht durch elektrophoretische Abscheidung aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel (II) aufgebracht werden.

Als autophoretisch abscheidbare Überzugsmittel (Ib) können an sich bekannte autophoretisch abscheidbare Überzugsmittel (Ib) verwendet werden, wobei diese Bestandteile enthalten, die der Grundierungsschicht im eingebrannten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand verleihen.

Bei den autophoretisch abscheidbaren Überzugsmitteln (Ib) handelt es sich um Überzugsmittel auf Basis wäßriger Bindemitteldispersionen mit negativer Oberflächenladung der Bindemittelteilchen. Aufgrund ihres in der Regel sauren pH-Wertes von beispielsweise zwischen 1 und 6, bevorzugt zwischen 1,5 und 5,0, und ihres in der Regel oxidierenden Charakters sind Autophoreselacke befähigt, ausreichend unedle Metalloberflächen unter Freisetzung entsprechender Metallionen anzugreifen. Wird dabei im Bereich der Metalloberfläche eine Metallionenkonzentration erreicht, die ausreichend ist, die in der Wasserphase dispergierten Bindemittelteilchen zu destabilisieren und zu koagulieren, so kommt es zur Abscheidung eines Überzugsfilms auf der Metalloberfläche.

Die autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (Ib) besitzen im allgemeinen einen

niedrigen Festkörpergehalt von beispielsweise bis zu 20 Gew.-%, wobei die Untergrenze in der Regel beispielsweise 5 Gew.-% und die Obergrenze beispielsweise 10 Gew.-% beträgt. Sie enthalten neben autophoretisch abscheidbarem filmbildenden Bindemittel, Wasser, Säure und elektrisch leitfähigen Bestandteilen in der Regel auch Oxidationsmittel sowie gegebenenfalls Vernetzer für die Bindemittel, Füllstoffe, Pigmente und lackübliche Additive.

Die autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (Ib) können physikalisch trocknend oder unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzbar sein. Bei den unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzenden Autophoreselacken (Ib) kann es sich um selbst- oder fremdvernetzende Systeme handeln.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren für die Herstellung der Grundierungsschicht verwendbaren Autophoreselacke (Ib) enthalten ein oder mehrere an sich neutrale oder anionische Gruppen aufweisende, filmbildende Bindemittel. Sie können, insbesondere falls die Bindemittel nicht selbstvernetzend oder physikalisch trocknend oder thermoplastisch sind, gegebenenfalls auch Vernetzer enthalten. Bindemittel und gegebenenfalls enthaltene Vernetzer liegen als wäßrige Dispersion mit negativer Oberflächenladung der Teilchen vor. Die negative Oberflächenladung stabilisiert die dispergierten Teilchen in der wäßrigen Phase. Die negative Oberflächenladung kann beispielsweise von anionischen Gruppen im Bindemittel und/oder insbesondere bei an sich neutralen Bindemitteln von anionischem Emulgator für das Bindemittel und die Vernetzer herrühren. Beispiele für anionische Gruppen im Bindemittel sind anionische Gruppen des Bindemittels an sich, beispielsweise Carboxylgruppen oder Sulfonatgruppen, und/oder anionische Reste aus der Bindemittelherstellung, beispielsweise aus der Herstellung eines an sich neutralen Bindemittels. Beispiele für anionische Reste aus der Bindemittelherstellung sind Sulfatgruppen als im Bindemittel enthaltene Überreste aus einer durch Peroxodisulfat initiierten radikalischen Polymerisation. Sowohl die Bindemittelkomponente als auch die Vernetzerkomponente unterliegen an sich keinerlei Beschränkung; es können lackübliche, dem Fachmann geläufige Harze verwendet werden. Beispielsweise können als filmbildende

Bindemittel Polyester-, Polyurethan-, Epoxid- und/oder Polymerisatharze verwendet werden. Polymerisatharze, d.h. durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsionspolymerisation oder Saatchpolymerisation hergestellte Bindemittel sind besonders bevorzugt. Insbesondere bevorzugt sind übliche wäßrige, thermoplastische Polymerisatdispersionen (Latices), die Homo- oder Copolymere von olefinisch ungesättigten Monomeren mit Glastemperaturen beispielsweise zwischen 0 und 100°C als disperse Phase enthalten. Beispiele für geeignete olefinisch ungesättigte Monomere zum Aufbau solcher Homo- und Copolymeren sind (Meth)acrylsäureester, wie z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat; Glycidylester ungesättigter Carbonsäuren, wie z.B. Glycidyl(meth)acrylat; (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, anionische Gruppen enthaltende Monomere, wie Alkali- z.B. Natrium-2-Sulfo-ethylmethacrylat, (Meth)acrylsäure; aber auch Monomere ohne weitere funktionelle Gruppen oder mit anderen funktionellen Gruppen, wie z.B. Ethylen, Styrol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Butadien. Beispiele für im Rahmen der Erfindung geeignete wäßrige Polymerisatdispersionen sind Styrol/Butadien-, Butadien/Acrylnitril-, Vinylchlorid-, Ethylen/Vinylacetat- sowie Vinylidenchlorid-Copolymerdispersionen.

(Meth)acryl steht hier für Acryl und/oder Methacryl.

Die Auswahl der gegebenenfalls enthaltenen Vernetzer richtet sich nach der Funktionalität der Bindemittel, d.h. die Vernetzer werden aus üblichen, dem Fachmann geläufigen Vernetzern so ausgewählt, daß sie eine zur Funktionalität der Bindemittel komplementäre, reaktive Funktionalität aufweisen. Beispiele für solche komplementäre Funktionalitäten zwischen Bindemittel und Vernetzer sind: Hydroxyl/Methylolether, Hydroxyl/ blockiertes Isocyanat. Sofern miteinander verträglich, können auch mehrere solcher komplementärer Funktionalitäten in einem Autophoreselack (Ib) nebeneinander vorliegen. Die gegebenenfalls in den Autophoreselacken (Ib) verwendeten Vernetzer können einzeln oder im Gemisch vorliegen.



Die autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (Ib) enthalten eine oder mehrere freie Säuren in einer Menge zur Einstellung des vorstehend genannten pH-Bereichs und bevorzugt auch ein oder mehrere Oxidationsmittel. Beispiele für bevorzugte Säuren sind anorganische Säuren, wie Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, und organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure. Flußsäure ist besonders bevorzugt. Beispiele für bevorzugte Oxidationsmittel sind Chromat, Dichromat, Bromat, Chlorat, Perchlorat, Permanganat, Persulfat, Peroxodisulfat. Besonders bevorzugt ist Wasserstoffperoxid.

Eine besonders bevorzugte Kombination von Säure und Oxidationsmittel ist die Kombination Flußsäure/Wasserstoffperoxid.

Die autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (Ib) enthalten elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile. Sie sollen der Grundierungsschicht im eingebrannten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand verleihen, im allgemeinen unter  $10^8 \Omega \text{ cm}$ , beispielsweise zwischen  $10^3$  und  $10^8 \Omega \text{ cm}$ . Beispiele für derartige Bestandteile sind teilchenförmige elektrische Leiter oder Halbleiter, wie sie für diesen Zweck üblich und dem Fachmann geläufig sind, beispielsweise Eisenoxidschwarz, Graphit, Leitfähigkeitsruß, Metallpulver, z.B. aus Kupfer oder Edelstahl, Molybdändisulfid, spezielle Leitfähigkeitspigmente auf der Basis von Glimmerplättchen, z.B. mit mit Antimon dotiertem Zinndioxid umhüllte Glimmerplättchen. Die elektrische Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile sind in dem autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (Ib) in einer derartigen Menge enthalten, daß der gewünschte spezifische Widerstand der daraus abgeschiedenen Überzugsschicht im eingebrannten Zustand erreicht wird. Bezogen auf den Festkörpergehalt des autophoretisch abgeschiedenen Überzugsmittels (Ib) beträgt der Anteil des oder der elektrische Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile beispielsweise zwischen 1 und 30 Gew.-%. Der Anteil kann vom Fachmann leicht ermittelt werden; er ist beispielsweise abhängig vom spezifischen Gewicht, der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und der Teilchengröße der eingesetzten elektrische Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile. Es

können ein oder mehrere dieser Bestandteile in Kombination vorliegen.

Die autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (Ib) können Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten. Als Pigmente kommen beispielsweise übliche, anorganische oder organische, insbesondere säurefeste Pigmente und/oder Füllstoffe in Frage. Beispiele sind Ruß, Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Kaolin, Talkum oder Siliciumdioxid, aber auch Korrosionsschutzpigmente.

Pigmente, Füllstoffe sowie dem eingebrannten Autophoreselack (Ib) elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile können beispielsweise als Pigmentsuspensionen (Pigmentslurrys) oder Pigmentanreibungen in Wasser und/oder organischen, wassermischbaren Lösemitteln, wie Glykole, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol; Alkohole, z.B. sec.-Butanol und Hexanol; Glykolether, z.B. Ethoxypropanol, Methoxypropanol und Butoxyethanol bei der Formulierung des Autophoreselacks (Ib) eingesetzt werden. Derartige Pigmentanreibungen sind auch im Handel erhältlich und werden z.B. von der Firma HOECHST unter der Bezeichnung Colanyl<sup>R</sup> vertrieben.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (Ib) können weiterhin übliche Additive enthalten. Beispiele dafür sind übliche Lackadditive, wie Netzmittel, anionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren, Schutzkolloide, Verlaufsmittel, Korrosionsinhibitoren, Weichmacher, Antischaummittel, Lösemittel beispielsweise als Filmbildehilfsmittel, Lichtschutzmittel, Fluoride, insbesondere z.B. Eisentrifluorid, Hydrogenfluoride, komplexe Fluoranionen, z.B. Tetrafluoroborate, Hexafluorozirkonate, Hexafluorotitanate.

Als Substrate für die zweite bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dienen elektrisch leitfähige, autophoretisch beschichtbare Metalloberflächen, insbesondere Metallkonstruktionen, bevorzugt metallische Oberflächen aufweisende Rohkarossen. Diese können aus einem einzigen Metall gefertigt oder in Mischbauweise aus mehreren metallischen Werkstoffen und/oder aus mit einer entsprechenden Metallschicht versehenen Kunststoffteilen aufgebaut sein.

Als metallische Oberflächen kommen von Autophoreselacksystemen, insbesondere bei saurem pH von beispielsweise zwischen 1 und 6 unter Freisetzung von Metallionen angreifbare, dem Fachmann geläufige übliche Metalloberflächen in Frage, beispielsweise aus Eisen, Zink, Aluminium oder entsprechenden Legierungen, aber auch beispielsweise verzinkte Stahloberflächen. Die Metalloberflächen können vorbehandelt, beispielsweise mit einer Phosphatierung und gegebenenfalls Passivierung versehen sein. Es sei darauf hingewiesen, daß der hier verwendete Begriff "Rohkarossen" insbesondere Kraftfahrzeugrohkarossen aber beispielsweise auch deren Bauteile sowie Sichtflächen beinhaltende Kraftfahrzeugchassis umfaßt.

Auf diese Substrate wird die Grundierungsschicht aus dem autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (Ib) autophoretisch in üblicher Weise, bevorzugt im Tauchverfahren, bevorzugt in einer Trockenschichtdicke von beispielsweise 5 bis 25  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt von 10 bis 20  $\mu\text{m}$  abgeschieden. Vor der weiteren Beschichtung mit dem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) kann die autophoretisch abgeschiedene Überzugsschicht vor dem Einbrennen mit Wasser und/oder gegebenenfalls mit speziellen Lösungen nachbehandelt, beispielsweise gespült werden. (Im Zusammenhang mit der Applikation des autophoretisch abscheidbaren Überzugsmittels kann der Begriff "Einbrennen" abhängig von der Art des Autophoreselacksystems ein Einbrennen unter chemischer Vernetzung der autophoretisch abgeschiedenen Überzugsschicht oder eine rein physikalische Trocknung bei erhöhter Temperatur, beispielsweise unter Schmelzen oder Versintern und Ausbildung eines geschlossenen Autophoreselacküberzuges bedeuten). Das Einbrennen geschieht bei dem verwendeten Autophoreselacksystem angepaßten Temperaturen von beispielsweise zwischen 80 und 190°C, bevorzugt zwischen 100 und 160°C.

Bei der dritten, besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Grundierungsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (Ic) elektrophoretisch abgeschieden und eingebrannt, wobei sich im eingebrannten Zustand eine elektrisch leitfähige Überzugsschicht ergibt. Danach kann die zweite Schicht durch elektrophoretische Abscheidung aus einem von (Ic)

verschiedenen elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel (II) aufgebracht werden.

Als elektrophoretisch abscheidbare Überzugsmittel (Ic) können an sich bekannte anodisch oder kathodisch abscheidbare Elektrottauchlacke (ETL) verwendet werden, wobei gilt, daß das elektrophoretisch abscheidbare Überzugsmittel (Ic) Bestandteile enthält, die der Grundierungsschicht im eingebrannten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus einem von (Ic) verschiedenen elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand verleihen.

Bei den elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmitteln (Ic) handelt es sich um wäßrige Überzugsmittel mit einem Festkörper bis zu 50 Gew.-%, beispielsweise bis 20 Gew.-%, wobei die Untergrenze beispielsweise bei 10 Gew.-% liegt. Der Festkörper wird gebildet aus für die Elektrottauchlackierung üblichen Bindemitteln, wobei zumindest ein Teil der Bindemittel ionische und/oder in ionische Gruppen überführbare Substituenten sowie gegebenenfalls zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen trägt, sowie gegebenenfalls vorhandenen Vernetzern, elektrisch leitfähigen Bestandteilen, Füllstoffen, Pigmenten und lacküblichen Additiven.

Die ionischen Gruppen oder in ionische Gruppen überführbaren Gruppen der Bindemittel können anionische oder in anionische Gruppen überführbare Gruppen, z.B. saure Gruppen, wie  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$  und/oder  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  und die entsprechenden, mit Basen neutralisierten anionischen Gruppen sein. Sie können auch kationische oder in kationische Gruppen überführbare, z.B. basische Gruppen, bevorzugt stickstoffhaltige basische Gruppen sein; diese Gruppen können quarternisiert vorliegen oder sie werden mit einem üblichen Neutralisationsmittel, z.B. einer organischen Monocarbonsäure, wie z.B. Ameisensäure oder Essigsäure in ionische Gruppen überführt. Beispiele sind Amino-, Ammonium-, z.B. quartäre Ammonium-, Phosponium-, und/oder Sulfonium-Gruppen.

Beispielsweise können die üblichen anionischen Gruppen enthaltenden anodisch

abscheidbaren Elektrotauchlack-Bindemittel und Lacke (ATL) verwendet werden. Es handelt sich beispielsweise um Bindemittel auf Basis von Polyestern, Epoxidharzestern, (Meth)acrylcopolymerharzen, Maleinatölen oder Polybutadienölen mit einem Gewichtsmittel der Molmasse ( $M_w$ ) von beispielsweise 300 - 10000 und einer Säurezahl von beispielsweise 35 - 300 mg KOH/g. Die Bindemittel tragen beispielsweise -COOH, -SO<sub>3</sub>H und/oder -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-Gruppen. Die Harze können nach Neutralisation von mindestens einem Teil der sauren Gruppen in die Wasserphase überführt werden. Die Bindemittel können selbstvernetzend oder fremdvernetzend sein. Die Lacke können daher auch übliche Vernetzer enthalten, z.B. Triazinharze, Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten oder blockierte Polyisocyanate.

Ebenfalls zur Herstellung der Grundierungsschicht einsetzbar sind die üblichen kathodischen Elektrotauchlacke (KTL) auf Basis kationischer bzw. basischer Bindemittel. Solche basischen Harze sind beispielsweise primäre, sekundäre und/oder tertiäre Aminogruppen enthaltende Harze, deren Aminzahlen z.B. bei 20 bis 250 mg KOH/g liegen. Das Gewichtsmittel der Molmasse ( $M_w$ ) der Basisharze liegt bevorzugt bei 300 bis 10000. Beispiele für solche Basisharze sind Amino(meth)acrylatharze, Aminoepoxidharze, Aminoepoxidharze mit endständigen Doppelbindungen, Aminoepoxidharze mit primären OH-Gruppen, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze oder modifizierte Epoxidharz-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte. Diese Basisharze können selbstvernetzend sein oder sie werden mit bekannten Vernetzern im Gemisch eingesetzt. Beispiele für solche Vernetzer sind Aminoplastharze, blockierte Polyisocyanate, Vernetzer mit endständigen Doppelbindungen, Polyepoxidverbindungen oder Vernetzer, die umesterungsfähige Gruppen enthalten.

Das ETL-Überzugsmittel (Ic) enthält elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Bestandteile. Sie sollen der Grundierungsschicht im eingebrannten Zustand einen zur elektrophoretischen Abscheidung einer weiteren Überzugsschicht aus dem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) ausreichend niedrigen spezifischen Widerstand verleihen, im allgemeinen unter  $10^8 \Omega \text{ cm}$ , beispielsweise zwischen  $10^3$  und  $10^8 \Omega \text{ cm}$ . Beispiele für derartige Bestandteile sind teilchenförmige

elektrische Leiter oder Halbleiter, wie beispielsweise Eisenoxidschwarz, Graphit, Leitfähigkeitsruß, Metallpulver, z.B. aus Aluminium, Kupfer oder Edelstahl, Molybdändisulfid, spezielle Leitfähigkeitspigmente auf der Basis von Glimmerplättchen, z.B. mit mit Antimon dotiertem Zinndioxid umhüllte Glimmerplättchen oder auch Polymere mit elektrischer Leitfähigkeit, wie z.B. bevorzugt Polyanilin. Die elektrische Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile sind in dem ETL-Überzugsmittel (Ic) in einer derartigen Menge enthalten, daß der gewünschte spezifische Widerstand der daraus abgeschiedenen Überzugsschicht im eingebrannten Zustand erreicht wird. Bezogen auf den Festkörpergehalt des ETL-Überzugsmittels (Ic) beträgt der Anteil des oder der elektrischen Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile beispielsweise zwischen 1 und 30 Gew.-%. Der Anteil kann vom Fachmann leicht ermittelt werden; er ist beispielsweise abhängig vom spezifischen Gewicht, der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit und der Teilchengröße der eingesetzten elektrischen Leitfähigkeit verleihenden Bestandteile. Es können ein oder mehrere dieser Bestandteile in Kombination vorliegen.

Zusätzlich zu den Basisharzen und gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer sowie den im ETL-Überzugsmittel (Ic) enthaltenen, der Grundierungsschicht im eingebrannten Zustand elektrische Leitfähigkeit verleihenden Bestandteilen kann das ETL-Überzugsmittel (Ic) Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Additive enthalten. Als Pigmente kommen beispielsweise die üblichen anorganischen und/oder organischen Buntpigmente, wie z.B. Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, in Frage. Beispiele für Füllstoffe sind Kaolin, Talkum oder Siliciumdioxid.

Die Pigmente können zu Pigmentpasten dispergiert werden, z.B. unter Verwendung von bekannten Pastenharzen.

Als Additive sind die üblichen Additive möglich, wie sie insbesondere für ETL-Überzugsmittel bekannt sind. Beispiele dafür sind Netzmittel, Neutralisationsmittel, Verlaufsmittel, Katalysatoren, Korrosionsinhibitoren, Antischaummittel, Lösemittel.

Es ist im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, als ETL-Überzugsmittel (Ic) ein KTL-Überzugsmittel zu verwenden.

5 Als Substrate für die dritte, besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind elektrisch leitfähige, elektrophoretisch beschichtbare Konstruktionen, beispielsweise Metallkonstruktionen geeignet. Insbesondere geeignet sind z.B. Automobilkarossen oder Teile davon, sie können aus vorbehandeltem oder unvorbehandeltem Metall oder elektrisch leitendem oder mit einer elektrisch leitfähigen Schicht versehenem Kunststoff bestehen.

10 Auf diese Substrate wird die erste Überzugsschicht aus dem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (Ic) elektrophoretisch in üblicher Weise in einer Trockenschichtdicke von beispielsweise 5 bis 15  $\mu\text{m}$  abgeschieden und beispielsweise bei Temperaturen zwischen 130 und 180°C eingebrannt.

15 Die bei der ersten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung des Überzugsmittels (Ia) oder bei der zweiten bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung des Überzugsmittels (Ib) oder bei der dritten, besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung des Überzugsmittels (Ic) erhaltene, eingebrannte Grundierungsschicht überzieht die gesamte Oberfläche des Substrats.

20 Auf das so erhaltene mit einer elektrisch leitfähigen, einen spezifischen Widerstand von insbesondere unter  $10^8$ , beispielsweise zwischen  $10^3$  und  $10^8 \Omega \text{ cm}$  aufweisenden, eingebrannten Grundierungsschicht versehene Substrat, bevorzugt eine Automobilkarosse, wird die zweite Überzugsschicht durch Elektrotauchlackierung aus einem vom elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (Ic) verschiedenen, elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) aufgetragen und eingebrannt. Im Anschluß daran kann erfindungsgemäß die Kunststoffolie aufgebracht werden.

30 Bei der zweiten Überzugsschicht kann es sich um eine den dekorativen Eindruck eines

erfindungsgemäß hergestellten Schichtenverbundes beeinflussende oder nicht beeinflussende Überzugsschicht handeln, bevorzugt hat die zweite Überzugsschicht einen Einfluß auf die dekorative Wirkung. Insbesondere handelt es sich bei den elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmitteln (II) dann um farb- und/oder effektgebende Überzugsmittel.

Zur Herstellung der zweiten Überzugsschicht können im erfindungsgemäßen Verfahren an sich bekannte anodisch oder kathodisch abscheidbare Elektrottauchlacke (ETL) als von den ETL-Überzugsmitteln (Ic) verschiedene ETL-Überzugsmittel (II) verwendet werden.

Bei den ETL-Überzugsmitteln (II) handelt es sich insbesondere um wäßrige Überzugsmittel mit einem Festkörper bis zu 50 Gew.-%, beispielsweise bis 20 Gew.-%, wobei die Untergrenze beispielsweise bei 10 Gew.-% liegt. Der Festkörper wird gebildet aus für die Elektrottauchlackierung üblichen Bindemitteln, wobei zumindest ein Teil der Bindemittel ionische und/oder in ionische Gruppen überführbare Substituenten sowie gegebenenfalls zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen trägt, sowie gegebenenfalls vorhandenen Vernetzern, Füllstoffen, Pigmenten oder lacküblichen Additiven.

Bezüglich der ionischen Gruppen, der Bindemittel und der gegebenenfalls enthaltenen Vernetzer gilt das vorstehend im Zusammenhang mit den ETL-Überzugsmitteln (Ic) Gesagte.

Bevorzugt wird als ETL-Überzugsmittel (II) ein ATL-Überzugsmittel verwendet.

Zusätzlich zu den Basisharzen und gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer können die ETL-Überzugsmittel (II) farb- und/oder effektgebende Pigmente, Füllstoffe und/oder lackübliche Additive enthalten. Insbesondere enthalten sie dann farb- und/oder effektgebende Pigmente, bevorzugt nur farbgebende Absorptionspigmente, wenn die zweite Überzugsschicht einen Einfluß auf die dekorative Wirkung eines



erfindungsgemäß hergestellten Schichtenverbundes hat. Als Pigmente kommen beispielsweise die üblichen anorganischen und/oder organischen Buntpigmente und/oder Effektpigmente, wie z.B. Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Metallpigmente, z.B. aus Titan, Aluminium oder Kupfer, Interferenzpigmente, wie z.B. titandioxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, Graphiteffektpigmente, plättchenförmiges Eisenoxid oder plättchenförmige Kupferphthalocyaninpigmente in Frage. Beispiele für Füllstoffe sind Kaolin, Talkum oder Siliciumdioxid.

Die Pigmente können zu Pigmentpasten dispergiert werden, z.B. unter Verwendung von bekannten Pastenharzen. Insbesondere im Fall von ATL-Überzugsmitteln (II) ist es möglich, Pigmentpasten zu verwenden, wie sie in den dem Fachmann bekannten, zur Herstellung von Zweischichtlackierungen des Basislack/Klarlack-Typs geeigneten, spritzapplizierbaren Wasserbasislacken verwendet werden.

Als Additive sind die üblichen Additive möglich, wie sie insbesondere für ETL-Überzugsmittel bekannt sind. Beispiele dafür sind Netzmittel, Neutralisationsmittel, Verlaufsmittel, Katalysatoren, Korrosionsinhibitoren, Antischaummittel, Lösemittel, Lichtschutzmittel gegebenenfalls in Kombination mit Antioxidantien.

Die zweite Überzugsschicht wird bevorzugt in einer Trockenschichtdicke von beispielsweise 10 bis 50  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 15 bis 40  $\mu\text{m}$ , aufgetragen und bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise zwischen 130 und 180°C eingebrannt. Die zweite Überzugsschicht besitzt im allgemeinen praktisch keine elektrische Leitfähigkeit, d.h. sie weist im eingebrannten Zustand einen spezifischen Widerstand von im allgemeinen über  $10^9 \Omega \text{ cm}$  auf.

Die zweite Überzugsschicht kann sich, muß sich aber nicht ganzflächig über das dreidimensionale Substrat erstrecken. So ist es beispielsweise insbesondere bei der zweiten und dritten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich, eine ganzflächige erste Beschichtung durch Auftrag einer Grundierung aus dem Grundierungsüberzugsmittel (Ib) oder (Ic) und eine zweite Beschichtung aus dem

ETL-Überzugsmittel (II) im wesentlichen nur an äußeren Bereichen, insbesondere an sichtbaren Flächen des mit dem Schichtenverbund zu versehenen Substrats durchzuführen, d.h. beispielsweise nicht in engen Hohlräumen einer Karosserie.

5 Nach dem Einbrennen der aus dem ETL-Überzugsmittel (II) abgeschiedenen, zweiten Überzugsschicht wird die Kunststoffolie aufgebracht. Bevorzugt erfolgt dies im wesentlichen nur an äußeren Bereichen, insbesondere an sichtbaren Flächen eines dreidimensionalen Substrats, beispielsweise bevorzugt an den äußeren Sichtflächen einer Automobilkarosse.

10 Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren aufgetragenen Kunststoffolien handelt es sich insbesondere um solche aus thermoplastischem Kunststoff oder um Verbundfolien aus zwei oder mehreren Lagen eines oder mehrerer verschiedener thermoplastischer Kunststoffe. Beispiele für geeignete thermoplastische Kunststoffe sind

15 Polyolefinkunststoffe, Polyamid, Polyvinylchlorid. Bevorzugt sind Kunststoffolien aus Polyvinylchlorid. Die Kunststoffolien besitzen im allgemeinen eine Dicke von 20 bis 200, bevorzugt 40 bis 100  $\mu\text{m}$  und sie bestimmen alleine oder im Zusammenwirken mit der darunter befindlichen aus dem Überzugsmittel (II) erstellten Lackschicht die dekorative Wirkung der erfindungsgemäß hergestellten Schichtenverbunde. Die  
20 Kunststoffolien leisten auch einen Beitrag zur schützenden Wirkung der erfindungsgemäß hergestellten Schichtenverbunde, beispielsweise schützen sie vor Steinschlagschäden, insbesondere bei Verwendung von dickschichtigen Kunststoffolien.

25 Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Kunststoffolien können nichttransparent sein und den Untergrund optisch vollständig abdecken, so daß die dekorative Wirkung eines erfindungsgemäß hergestellten Schichtenverbundes ausschließlich von der Kunststoffolie bestimmt wird. Beispielsweise kann die Kunststoffolie an der Oberfläche gefärbt sein oder aus einem massegefärbten  
30 Kunststoff bestehen. Massegefärbte Kunststoffe enthalten eine ausreichende Menge an Pigmenten und daraus gefertigte Kunststoffolien sind nichttransparent. Die Kunststoffolien können aber auch, gegebenenfalls auch zusätzlich mit einer deckend

pigmentierten Lackschicht oder einem deckenden Druck (z.B. als Muster oder bildliche Darstellung) versehen sein. Als Pigmente zur Massefärbung des Kunststoffs bzw. zur Pigmentierung der deckenden Lackschicht kommen übliche anorganische und/oder organische Farb- und/oder Effektpigmente in Frage, wie beispielsweise  
5 Titandioxid, Ruß, Eisenoxidpigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Metallpigmente, z.B. aus Aluminium, Interferenzpigmente, wie z.B. titandioxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer oder plättchenförmige Kupferphthalocyaninpigmente. Bevorzugt ist die alleinige Anwesenheit von Absorptionspigmenten, d.h. bevorzugt handelt es sich bei den nichttransparenten  
10 Kunststoffolien um unifarbene Kunststoffolien. Die nichttransparenten Kunststoffolien können weitere zusätzliche Lackschichten aufweisen und/oder bedruckt (z.B. in Form eines Musters oder Bildes) sein.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch transparente  
15 Kunststoffolien verwendet, die im Zusammenwirken mit der aus dem ETL-Überzugsmittel (II) erstellten Überzugsschicht die dekorative Wirkung der erfindungsgemäß hergestellten Schichtenverbunde bestimmen.

Die transparenten Kunststoffolien können farblos transparent oder transparent  
20 eingefärbt sein, beispielsweise bevorzugt mit im Kunststoff löslichen Farbstoffen. Die Einfärbung kann auch, gegebenenfalls auch zusätzlich zum Einsatz von löslichen Farbstoffen von einer geringen, nichtdeckenden Menge an Farbpigmenten oder von ausreichend feinteiligen Farbpigmenten herrühren.

25 Die transparenten Kunststoffolien können auch Effektpigmente enthalten.

Die transparenten Kunststoffolien können auch nichtdeckend lackiert und/oder bedruckt (z.B. in Form eines Musters oder Bildes) sein. Als Lackierung kommen  
sowohl Klarlackschichten als auch ein- oder mehrschichtige transparente Farb-  
30 und/oder Effektlackierungen in Frage.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten transparenten oder

nichttransparenten Kunststofffolien können eine Struktur aufweisen, beispielsweise mit einer Prägung versehen sein, bevorzugt besitzen die Kunststofffolien jedoch eine glatte, insbesondere glänzende Oberfläche.

5 Die Kunststofffolien werden bevorzugt in Form eines Foliensatzes verarbeitet, d.h. sie liegen bevorzugt jeweils als eine auf die einzelnen sichtbaren Oberflächen eines dreidimensionalen Substrates paßgenau zugeschnittene Anzahl von Kunststofffolien vor. Dabei können die einzelnen Kunststofffolien eines Foliensatzes unterschiedliches Design besitzen. Bei unterschiedlichem Design der einzelnen Folien können Substrate  
10 mit einem hinsichtlich der dekorativen Wirkung uneinheitlichen Gesamteindruck ausgestattet werden. Bevorzugt besitzen die einzelnen Kunststofffolien eines Foliensatzes gleiches Design.

Erfindungsgemäß werden die Schichtenverbunde durch Aufbringen der Kunststofffolien  
15 auf die aus dem ETL-Überzugsmittel (II) abgeschiedenen und eingebrannten Überzugsschichten hergestellt. Bevorzugt handelt es sich bei dem Aufbringen um ein Aufkleben, das gegebenenfalls durch geeignete Maßnahmen, wie z.B. Einwirkung von Wärme und/oder Vakuum unterstützt werden kann. Das Aufkleben kann unter Verwendung eines Schmelzklebers, wäßrigen Dispersionsklebers oder eines Klebers  
20 auf Lösemittelbasis erfolgen oder es handelt sich bei den Kunststofffolien um selbstklebende, auf der Rückseite mit einem Haftkleber versehene Kunststofffolien, die nach Ablösen von einem flächigen Träger aufgeklebt werden. Insbesondere bei Verwendung selbstklebender Kunststofffolien ist es besonders einfach, falls gewünscht, die äußere Schicht eines erfindungsgemäß hergestellten Schichtenverbundes zu  
25 erneuern, indem die alte Selbstklebefolie entfernt und eine neue aufgeklebt wird. Dabei kann das ursprüngliche Design gewählt werden oder es kommt zu einem Designwechsel durch Wahl einer anderen Kunststoffolie.

Das Aufkleben der Kunststofffolien kann sowohl im industriellen Bereich,  
30 beispielsweise bei einem Automobilhersteller als auch im handwerklichen Bereich, beispielsweise in einer Kraftfahrzeugwerkstatt, oder im Do-it-yourself-Bereich durch den Endverbraucher erfolgen. Insbesondere im handwerklichen und im Do-it-yourself-

Bereich wird bevorzugt mit selbstklebenden Kunststoffolien gearbeitet, besonders bevorzugt mit einem Satz von selbstklebenden Kunststoffolien, beispielsweise im Fall von Automobilen mit einer entsprechenden Anzahl von auf die einzelnen sichtbaren Oberflächen der Karosserie paßgenau zugeschnittenen Kunststoffolien.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders zweckmäßig bei der Oberflächenausstattung solcher dreidimensionaler Substrate, beispielsweise Automobilkarosserien oder Teile davon, die eine einfache Formgebung aufweisen, d.h. glatte oder geschwungene Oberflächen ohne viele Ecken, Kanten, Sicken und Winkel besitzen.

Die Erfindung betrifft auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf die Oberfläche dreidimensionaler Substrate aufgetragenen, schützenden und dekorativen Schichtenverbunde, bestehend aus einem Grundierungsüberzugsmittel (Ia) oder (Ib) oder (Ic) erstellter Grundierungsschicht, darauf aus einem ETL-Überzugsmittel (II) aufgetragener Überzugsschicht und darauf aufgeklebter Kunststoffolie.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es dreidimensionale elektrisch leitfähige Substrate, insbesondere Automobilkarossen mit einem schützenden und dekorativen Schichtenverbund zu versehen. Insbesondere bei Verwendung transparenter Kunststoffolien als äußere Deckschicht des erfindungsgemäß hergestellten Schichtenverbundes kann eine Vielzahl von dekorativen Varianten hergestellt werden. Beispielsweise ist es möglich die unter Verwendung des Grundierungsüberzugsmittels (Ia) oder (Ib) oder (Ic) grundierten Substrate in eine der Anzahl von in verschiedenen farbiger Pigmentierung zur Verfügung stehenden ETL-Überzugsmitteln (II) entsprechende Anzahl von Gruppen aufzuteilen. Anschließend kann jede der so gebildeten Gruppen von grundierten Substraten mit einer zweiten Überzugsschicht aus jeweils einem der verschiedenen pigmentierten ETL-Überzugsmittel (II) versehen werden. Dabei ist die Anzahl der in verschiedenen Farbtönen verwendeten ETL-Überzugsmittel (II) vorzugsweise begrenzt. Auf die mit der zweiten Überzugsschicht versehenen, in einer begrenzten Farbtonvielfalt vorliegenden Substrate können danach jeweils verschiedene transparente Kunststoffolien aufgebracht werden. Dabei können

die verschiedenen möglichen Kombinationen von transparenten Kunststoffolien mit der zur Verfügung stehenden Anzahl von verschieden farbig vorbeschichteten Substraten realisiert werden.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren ist logistisch einfach, es kann mit einer begrenzten Anzahl verschiedener Überzugsmittel durchgeführt werden, die Spritzapplikation von Überzugsmitteln und damit der Anfall von typischen Abfällen aus der Spritzlackierung werden vermieden. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet es, die Oberfläche dreidimensionaler Substrate, insbesondere von Kraftfahrzeugen schützend zu
- 10 beschichten und dekorativ auszustatten. Dabei ist eine einheitliche Farbgebung bzw. Effektgebung auch bei Konstruktionen aus verschiedenen Substratteilen möglich.

**Patentansprüche:**

- 5
1. Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen, mit einem schützenden und dekorativen Schichtenverbund versehenen Substrats, dadurch gekennzeichnet, daß auf ein elektrisch leitfähiges Substrat eine im eingebrannten Zustand elektrisch leitfähige Grundierungsschicht aus einem Überzugsmittel (I) unter
- 10 Vermeidung des Spritzauftrags aufgebracht und eingebrannt wird, worauf ein noch nicht in der gewünschten dreidimensionalen Form vorliegendes Substrat verformt wird, worauf eine zweite Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren Überzugsmittel (II) elektrophoretisch abgeschieden und eingebrannt wird und worauf eine Kunststoffolie aufgebracht
- 15 wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die leitfähige Grundierungsschicht durch Streichen, Walzen, Tauchen oder Fluten aufgebracht wird.
- 20
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die leitfähige Grundierungsschicht im Coil-Coating-Verfahren, durch autophoretische Abscheidung oder elektrophoretische Abscheidung aufgebracht wird.
- 25
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die leitfähige Grundierungsschicht auf die gesamte Oberfläche des Substrats aufgebracht wird.
- 30
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat nach Aufbringen und Einbrennen der leitfähigen Grundierungsschicht dreidimensional verformt und vorher gegebenenfalls gestanzt oder geschnitten wird.

## 26

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat in der Form von Teilen vorliegt, die vor Aufbringen der zweiten Überzugsschicht zu einer Konstruktion zusammengefaßt werden.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die leitfähige Grundierungsschicht auf ein Substrat in der Form eines Coils aus Metallblech beidseitig im Coil-Coating-Verfahren aufgebracht und eingebrannt wird, aus dem Coil Blechteile ausgestanzt und verformt und dann mit der  
10 zweiten Überzugsschicht durch elektrophoretische Abscheidung versehen werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Beschichtung von Kraftfahrzeugen oder deren Teilen durchgeführt wird.
- 15 9. Dekorative Schichtenverbunde, erhalten nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 8.
10. Dreidimensionale mit einem schützenden und dekorativen Schichtenverbund versehene Substrate, erhalten nach einem der Ansprüche 1 bis 8.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04614

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 B05D7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B05D B29B B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages         | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| P, A     | DE 197 16 234 A (HERBERTS GMBH)<br>2 April 1998<br>see the whole document<br>---           | 1, 9, 10              |
| A        | DE 44 24 299 A (BASF LACKE & FARBEN)<br>11 January 1996<br>see the whole document<br>---   | 1, 9, 10              |
| A        | DE 195 17 068 A (BASF LACKE & FARBEN)<br>14 November 1996<br>see the whole document<br>--- | 1                     |
| A        | DE 195 19 665 C (HERBERTS GMBH)<br>5 September 1996<br>see the whole document<br>---       | 1                     |
| -/--     |  |                       |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January 1999

Date of mailing of the international search report

25/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brothier, J-A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04614

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| A        | WO 96 38234 A (HERBERTS & CO GMBH ;BLUM<br>JOACHIM (DE); STRANGHOENER DIETER (DE); E)<br>5 December 1996<br>see the whole document<br>--- | 1                     |
| P,A      | DE 196 33 173 C (HERBERTS GMBH)<br>2 October 1997<br>see claim 2<br>---   | 1                     |
| A        | US 5 203 975 A (RICHARDSON EUGENE)<br>20 April 1993<br>see the whole document<br>-----  | 1                     |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04614

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)                                    | Publication<br>date                                  |
|---|---------------------|---|--|
| DE 19716234 A                             | 02-04-1998          | NONE  |  |
| DE 4424299 A                              | 11-01-1996          | CN 1152276 A<br>WO 9601737 A<br>EP 0770003 A<br>JP 10505290 T | 18-06-1997<br>25-01-1996<br>02-05-1997<br>26-05-1998 |
| DE 19517068 A                             | 14-11-1996          | WO 9635518 A<br>EP 0828569 A                                  | 14-11-1996<br>18-03-1998                             |
| DE 19519665 C                             | 05-09-1996          | CA 2222803 A<br>WO 9638235 A<br>EP 0839073 A                  | 05-12-1996<br>05-12-1996<br>06-05-1998               |
| WO 9638234 A                              | 05-12-1996          | DE 19519667 C<br>CA 2222798 A<br>EP 0828568 A<br>PL 323599 A  | 06-02-1997<br>05-12-1996<br>18-03-1998<br>14-04-1998 |
| DE 19633173 C                             | 02-10-1997          | WO 9807527 A  | 26-02-1998   |
| US 5203975 A                              | 20-04-1993          | MX 9206206 A<br>WO 9309191 A                                  | 01-04-1993<br>13-05-1993                             |

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04614

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B05D7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B05D B29B B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| P, A      | DE 197 16 234 A (HERBERTS GMBH)<br>2. April 1998<br>siehe das ganze Dokument<br>---                | 1, 9, 10           |
| A         | DE 44 24 299 A (BASF LACKE & FARBEN)<br>11. Januar 1996<br>siehe das ganze Dokument<br>---         | 1, 9, 10           |
| A         | DE 195 17 068 A (BASF LACKE & FARBEN)<br>14. November 1996<br>siehe das ganze Dokument<br>---      | 1                  |
| A         | DE 195 19 665 C (HERBERTS GMBH)<br>5. September 1996<br>siehe das ganze Dokument<br>---            | 1                  |
|           | ---<br>-/-   |                    |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Januar 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/01/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brothier, J-A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04614

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A          | WO 96 38234 A (HERBERTS & CO GMBH ;BLUM<br>JOACHIM (DE); STRANGHOENER DIETER (DE); E)<br>5. Dezember 1996<br>siehe das ganze Dokument<br>---- | 1                  |
| P,A        | DE 196 33 173 C (HERBERTS GMBH)<br>2. Oktober 1997<br>siehe Anspruch 2<br>----  | 1                  |
| A          | US 5 203 975 A (RICHARDSON EUGENE)<br>20. April 1993<br>siehe das ganze Dokument<br>-----   | 1                  |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04614

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 19716234 A                                      | 02-04-1998                    | KEINE                             |                               |
| DE 4424299 A                                       | 11-01-1996                    | CN 1152276 A                      | 18-06-1997                    |
|  |                               | WO 9601737 A                      | 25-01-1996                    |
|  |                               | EP 0770003 A                      | 02-05-1997                    |
|  |                               | JP 10505290 T                     | 26-05-1998                    |
| DE 19517068 A                                      | 14-11-1996                    | WO 9635518 A                      | 14-11-1996                    |
|  |                               | EP 0828569 A                      | 18-03-1998                    |
| DE 19519665 C                                      | 05-09-1996                    | CA 2222803 A                      | 05-12-1996                    |
|  |                               | WO 9638235 A                      | 05-12-1996                    |
|  |                               | EP 0839073 A                      | 06-05-1998                    |
| WO 9638234 A                                       | 05-12-1996                    | DE 19519667 C                     | 06-02-1997                    |
|  |                               | CA 2222798 A                      | 05-12-1996                    |
|  |                               | EP 0828568 A                      | 18-03-1998                    |
|  |                               | PL 323599 A                       | 14-04-1998                    |
| DE 19633173 C                                      | 02-10-1997                    | WO 9807527 A                      | 26-02-1998                    |
| US 5203975 A                                       | 20-04-1993                    | MX 9206206 A                      | 01-04-1993                    |
|  |                               | WO 9309191 A                      | 13-05-1993                    |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Herberts Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Multilayer Lacquering Process

The invention relates to a process for preparing a multilayer lacquer coating for conductive, in particular metallic, substrates which is particularly well suited for the lacquer-coating of motor vehicles.

Present-day high-grade lacquers for the assembly-line lacquering of motor vehicles generally comprise an electrophoretically applied anticorrosive primer and subsequent coats which are then applied by spraying and comprise a filler layer and a subsequent layer which is applied for decorative purposes and consists of a colour-giving and/or effect-producing base coat, and a protective clear lacquer coat which seals the surface.

The overall thickness of such motor vehicle lacquers is, in practice, between 90 and 130  $\mu\text{m}$  which is the total produced by a layer thickness of 15 to 25  $\mu\text{m}$  for the primer, 30 to 40  $\mu\text{m}$  for the filler layer, 10 to 25  $\mu\text{m}$  for the base lacquer coat and 30 to 40  $\mu\text{m}$  for the clear lacquer coat. These layer thicknesses are far greater when it is intended to produce lacquer coatings which have a particularly good optical appearance, i.e. with a prominent lustre and coating lacquer condition, for example, when lacquer-coating motor vehicles in the upper and luxury classes. The application of a plurality of clear lacquer coats on to a base lacquer coat is described,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

for example, in DE-A-42 15 070 and DE-A-38 39 905. In such cases, layer thicknesses exceeding 110  $\mu\text{m}$ , for example up to 170  $\mu\text{m}$ , are produced, but this is undesirable for reasons relating to savings in the materials used and to reduction of the mass of the finished vehicle.

The object of the invention is to provide multilayer lacquer coatings, in particular motor vehicle lacquers, which meet the requirements with regard to a prominent lustre and coating lacquer condition, without exceeding the standard measure for overall layer thicknesses for motor vehicle lacquer coatings, and without any concomitant disadvantages in the overall level of properties.

It has been found that it was possible to meet this object in a novel manner according to the invention by a process for producing a multilayer lacquer coating, whereby a first coating layer of an electrophoretically depositable aqueous coating agent (I) is electrophoretically applied on to an electrically conductive substrate and is then stoved, whereupon further coating layers are applied, according to which process, as the coating agent (I), a coating agent which, in the stoved state, will produce an electrically conductive coating layer is used, whereupon, after stoving of the first coating layer, an electrically insulating second coating layer of an electrophoretically depositable aqueous coating agent (II), which differs from (I), is electrophoretically deposited and stoved, whereupon, as a third coating layer, a base lacquer

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

coat of a colour-giving and/or effect-producing coating agent is applied, and a fourth transparent coating layer of a clear lacquer coating agent is applied, the last-mentioned two coats being stoved together, whereupon one or more further transparent coating layers are optionally applied, the overall dry layer thickness of the lacquer structure being between 90 and 130  $\mu\text{m}$ , preferably less than 110  $\mu\text{m}$ , and the dry layer thickness of the transparent coating layer or the overall layer thickness of the transparent coating layers being between 40 and 80  $\mu\text{m}$ , preferably between 50 and 60  $\mu\text{m}$ . When a plurality of clear lacquer coats is applied, these coats may be provided by the same or by different clear lacquer coating agents.

In the process according to the invention, it is possible to use, as the electrophoretically depositable but different coating agents (I) and (II), anodically or cathodically depositable electro-dipcoats (ETL), which are known per se, to produce the first and the second coating layer, it being imperative that the electrophoretically depositable coating agent (I) contain components which give an adequately low specific resistance to the first coating layer, in the stoved state, for the electrophoretic depositing of a further coating layer of an electrophoretically depositable coating agent (II) which differs from (I).

The coating agents (I) and (II) are aqueous coating agents having a solids content of, for example, 10 to 20 % by mass. This solids content comprises the usual binding agents, at

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

least a part of the binding agents containing ionic substituents and/or substituents which may be converted into ionic groups, and, if required, groups which are capable of chemical cross-linking, and, optionally, any cross-linking agents which are present, electrically conductive components, filler substances, pigments and the usual additives for lacquers.

The ionic groups or the groups which are capable of being converted into ionic groups in the binding agents may be anionic groups or groups which may be converted into anionic groups, acid groups, such as  $\text{-COOH}$ ,  $\text{-SO}_3\text{H}$  and/or  $\text{-PO}_3\text{H}_2$ , and the corresponding anionic groups neutralized with bases. They may also be cationic groups, or groups which are capable of being converted into cationic groups, e.g. basic groups, preferably nitrogenous basic groups; these groups may be present in quaternary form, or they may be converted into ionic groups using a usual neutralizing agent, e.g. an organic monocarboxylic acid, such as, for example, formic acid or acetic acid. Examples are amino groups, ammonium groups, e.g. quaternary ammonium, phosphonium and/or sulphonium groups.

In the process according to the invention, to produce the first and/or second coating layers, it is possible to use, for example, the usual anodically depositable electro-dipcoat binding agents and lacquers (ATL) containing anionic groups. Examples hereof are described in DE-A-28 24 418. They include, for example, binding agents based on polyesters, epoxy resin

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



esters, (meth)acrylic copolymer resins, maleinate oils or polybutadiene oils, with an average molecular weight (Mw) of, for example, 300 - 10000, and an acid number of 35 - 300 mg KOH/g. The binding agents contain  $\text{-COOH}$ ,  $\text{-SO}_3\text{H}$  and/or  $\text{-PO}_3\text{H}_2$  groups. The resins can be reduced to the aqueous phase after neutralization of at least a part of the acid groups. The binding agents may be self-crosslinking or they may require an additional crosslinker. Accordingly, it is also possible for the lacquers to contain the usual cross-linking agents, e.g. triazine resins, cross-linking agents which contain groups capable of transesterification or blocked polyisocyanates.

It is also possible to use the usual cathodic electro-dipcoat lacquers (KTL) based on cationic or basic binding agents in the process according to the invention to produce the first and/or the second coating layer. Such basic resins are, for example, resins containing primary, secondary and/or tertiary amino groups, the amine values of which are, for example, in the range from 20 to 250 mg KOH/g. The average molecular weight (Mw) of the basic resins is preferably from 300 to 10000. Examples of such basic resins are amino(meth)acrylate resins, amino epoxy resins, amino epoxy resins with terminal double bonds, amino epoxy resins with primary OH groups, amino polyurethane resins, polybutadiene resins containing amino groups, or modified epoxy resin carbon dioxide/amine conversion products. These base resins may be self-crosslinking or they are used in mixtures with known cross-linking agents. Examples of such cross-linking agents are aminoplastic resins, blocked

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

polyisocyanates, cross-linking agents with terminal double bonds, polyepoxide compounds or cross-linking agents which contains groups which are capable of transesterification.

Examples of base resins and cross-linking agents which may be used for cathodic dipcoating (KTL) baths are described in EP-A-0 082 291, EP-A-0 234 395, EP-A-0 227 975, EP-A-0 178 531, EP-A-0 333 327, EP-A-0 310 971, EP-A-0 456 270, US 3 922 253, EP-A-0 261 385, EP-A-0 245 786, DE-A-33 24 211, EP-A-0 414 199, EP-A-0 476 514. These resins may be used singly or in mixtures thereof. With particular preference, so-called "non-yellowing" KTL systems, in which a yellowing or discoloration of the multilayer lacquers produced according to the process according to the invention is prevented during stoving, are used. By way of example, these are KTL systems which cross-link by means of specially selected blocked polyisocyanates, as described, for example, in EP-A-0 265 363.

The electro-dipcoat (ETL) coating agent (I) contains components which impart electrical conductivity. Said components are intended to give the first coating layer, in the stoved state, a sufficiently low specific resistance, for example between  $10^3$  and  $10^8$  Ohm.cm, for the electrophoretic deposition of a further coating layer of an electrophoretically depositable coating agent (II). Examples of these components are particulate inorganic or organic electric conductors or semiconductors, such as, for example, iron oxide black, graphite, conductive carbon black, metal powder, for example, from aluminium, copper

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

or special steel, molybdenum disulphide or also polymers having electrical conductivity, e.g. preferably polyaniline. Examples of electro-dipcoat lacquers which contain these components and which may be used according to the invention are set out in US 3 674 671, GB 2 129 807, EP-A-0 409 821 and EP-A-0 426 327. The components imparting electrical conductivity are contained in the ETL coating agent (I) in a quantity such that the desired specific resistance of the deposited coating layer is achieved in the stoved state. Relative to the solids content of the ETL coating agent (I), the quantity of the component or components imparting electrical conductivity is, for example, between 1 and 30 % by mass. The quantity is readily determined by the person skilled in the art; it is, for example, dependent on the relative density, the specific electrical conductivity and the particle size of the components used for imparting electrical conductivity. One or a combination of more such components may be used.

In addition to the base resins and the optionally present cross-linking agents, and the components which are contained in the ETL coating agent (I) and impart electrical conductivity to the first coating layer in the stoved state, it is possible for the ETL coating agents (I) and (II) to contain pigments, filler substances and/or the usual additives for lacquers. The pigments include, for example, the usual inorganic and/or organic colour pigments and/or filler substances. Examples hereof are titanium dioxide, iron oxide pigments, phthalocyanine pigments, quinacridone pigments, kaolin, talcum,

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

silicon dioxide or coarse coal as a black pigment, fine-particled carbon black obtained by incomplete combustion, coarse-particled carbon black obtained by catalytic or thermal decomposition of liquid or gaseous hydrocarbons.

It is possible for the pigments to be dispersed to form pigment pastes, e.g. using known paste resins. Such resins are well known to the person skilled in the art. Examples of paste resins which may be used in KTL baths are described in EP-A-0 183 025 and in EP-A-0 469 497.

The additives include the usual additives such as those which are, in particular, known for ETL coating agents. Examples hereof are wetting agents, neutralizing agents, levelling agents, catalysts, corrosion inhibitors, antifoam additives, solvents, but, in particular, also light-protection agents, optionally in combination with anti-oxidant agents.

In the process according to the invention, it is preferred to use a KTL coating agent as the ETL coating agent (I), and an ATL coating agent as the ETL coating agent (II).

In the process according to the invention, known colour-giving and/or effect-producing base lacquer coating agents, such as those used to produce base lacquer/clear lacquer double-layer lacquer coatings, large numbers of which are described in the patent literature, are used for producing the third coating layer.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



The base lacquers which may be used according to the invention for producing the third coating layer may dry physically or they may cross-link with the formation of covalent bonds. The base lacquers which cross-link with the formation of covalent bonds may be self-crosslinking systems or they may require an additional crosslinker.

The colour-giving and/or effect-producing base lacquers which may be used in the process according to the invention are liquid coating agents. These may include single-component or multi-component coating agents, but single-component agents are preferred. They may include systems based on organic solvents or, preferably, aqueous base coats, the binding agent systems of which are stabilized in a suitable manner, e.g. anionically, cationically or non-ionically.

The base lacquer coating agents, which may be used in the process according to the invention for producing the third coating layer, include the usual lacquer systems which contain one or more of the usual base resins as the film-forming binding agents. In the event that the base resins are not self-crosslinking or self-drying, they may optionally also contain cross-linking agents. No restrictions are imposed on the base resin component or on the component of cross-linking agent. As the film-forming binding agents (base resins), it is possible, for example, to use polyester, polyurethane and/or (meth)acrylic copolymer resins. In the event of the preferred aqueous base coats, polyurethane resins are preferably

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

contained, and particularly preferably at least in a quantity of 15 % by mass, relative to the solid resin content of the aqueous base coat. The selection of the optionally contained cross-linking agents is non-critical, and depends on the functionality of the base resin, i.e. the cross-linking agents are selected such that they have a reactive functionality which is complementary to the functionality of the base resin. Examples of such complementary functionalities between the base resin and the cross-linking agents are: hydroxyl/methylol ether, hydroxyl/free isocyanate, hydroxyl/blocked isocyanate, carboxyl/epoxide. In so far as they are compatible, it is also possible for a plurality of such complementary functionalities to be present in parallel in a base lacquer. The cross-linking agents which are optionally used in the base lacquers may be present singly or in mixtures thereof.

In addition to the usual physically drying and/or chemically cross-linking binding agents, the base lacquers used in the process according to the invention also contain inorganic and/or organic coloured pigments and/or effect pigments, e.g. titanium dioxide, iron oxide pigments, carbon black, azo pigments, phthalocyanine pigments, quinacridone pigments, metal pigments, e.g. of titanium, aluminium or copper, interference pigments, such as, for example, titanium dioxide-coated aluminium, coated mica, graphite-effect pigments, plate-like iron oxide, plate-like copper phthalocyanine pigments, and effect-producing pigments which develop a strong colour flop in particular on dark backgrounds. Examples of such effect-

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

producing pigments are described in EP-A-0 358 208, EP-A-0 383 376, EP-A-0 601 483, EP-A-0 686 674, EP-A-0 688 833, US 4 434 010, WO 95 17 480, WO 95 32 247, WO 95 32 248. Base lacquers containing effect-producing pigments of this kind are preferably applied on to dark, particularly preferably on to black, double-layer multilayer lacquer coats produced by electro-dipcoating.

In addition, the base lacquers may contain the usual additives for lacquers, such as, for example, filler substances, catalysts, levelling agents, anti-dimpling agents or, in particular, light-protection agents, optionally together with anti-oxidant agents.

Examples of solvent-based base lacquer systems which may be used in the process according to the invention are set out in DE-A-37 15 254, DE-A-39 13 001, DE-A-41 15 948, DE-A-42 18 106, EP-A-0 289 997 and WO-91 00 895.

Examples of aqueous base coat systems which may be used in the process according to the invention are given in DE-A-29 26 584, DE-A-36 28 124, DE-A-38 41 540, DE-A-39 03 804, DE-A-39 15 459, DE-A-40 01 841, DE-A-40 09 857, DE-A-40 11 633, DE-A-41 07 136, DE-A-41 22 266, EP-A-0 089 497, EP-A-0 226 171, EP-A-0 228 003, EP-A-0 287 144, EP-A-0 297 576, EP-A-0 301 300, EP-A-0 353 797, EP-A-0 354 261, EP-A-0 401 565, EP-A-0 424 705, EP-A-0 512 524 and EP-A-0 584 818.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

It is preferred that the electro-dipcoat used to produce the second coating layer have a shade of colour which is closely similar to or the same as the base lacquer used to produce the third coating layer. Within the framework of the present invention, it is preferable that the term 'closely similar colour shades' is understood to mean that the colour difference, which comprises the brightness difference, the chromotoning difference and the saturation difference, and is determined between the colour shades while, in each case, the lacquer coating is opaque and the measuring geometry is (45/0°), between the second and the third coating layers does not exceed an n-fold  $\Delta E^*(\text{CIELAB})$  value, the  $\Delta E^*(\text{CIELAB})$  reference value being that value which results for the colour shade of the third coating layer from the CIE-x,y-diagram (chromaticity diagram), which is known to the person skilled in the art, in accordance with DIN 6175, and wherein the following relationship applies:

n < 90 in the region of the CIE-x,y-diagram marked with  
 $\Delta E^* = 0.3$

n < 50 in the region of the CIE-x,y-diagram marked with  
 $\Delta E^* = 0.5$

n < 40 in the region of the CIE-x,y-diagram marked with  
 $\Delta E^* = 0.7$

n < 30 in the region of the CIE-x,y-diagram marked with  
 $\Delta E^* = 0.9$ .

As the clear lacquer coating agent for producing the fourth

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



and, if required, any additional coating layers, all the usual clear lacquers or transparent coloured or colourless pigmented coating agents are, in principle, suitable. These may include single-component or multi-component clear lacquer coating agents. They may be solvent-free (liquid, or in the form of clear lacquer powder), or they may be solvent-based systems or they may be water-dilutable clear lacquers, the binding agent systems of which are stabilized in a suitable manner, e.g. anionically, cationically or non-ionically. The water-dilutable clear lacquer systems may be systems which are water-soluble or dispersed in water, for example emulsion systems or powder slurry systems. The clear lacquer coating agents harden during stoving, while forming covalent bonds as a result of chemical cross-linking.

The clear lacquers which may be used in the process according to the invention include the usual clear lacquer coating agents which contain one or more of the usual base resins as film-forming binding agents. In the event that the base resins are not self-crosslinking, they may optionally also contain cross-linking agents. No restrictions are imposed on the base resin component or on the component of cross-linking agent. Polyester, polyurethane and/or (meth)acrylic copolymer resins may, for example, be used as the film-forming binding agents (base resins). The selection of the optionally contained cross-linking agents is non-critical, said selection depending on the functionality of the base resin, i.e. the cross-linking agents are selected such that they have a reactive

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

functionality which is complementary to the functionality of the base resins. Examples of such complementary functionalities between the base resin and the cross-linking agent are: carboxyl/epoxide, hydroxyl/methylol ether directly bonded to carbon or silicon, hydroxyl/free isocyanate directly bonded to carbon or silicon, hydroxyl/blocked isocyanate directly bonded to carbon or silicon, and a (meth)acryloyl/CH acid group. In this connection, the term 'hydroxyl groups directly bonded to silicon' is also understood to include latent silanol groups, e.g. alkoxy silane groups. In so far as they are compatible, it is also possible for a plurality of such complementary functionalities to be present in parallel in a clear lacquer. The cross-linking agents optionally used in the clear lacquers may be present singly or in mixtures thereof.

In addition to the chemically cross-linking binding agents and, optionally, the cross-linking agents, it is possible for the clear lacquers which may be used in the process according to the invention to contain the usual additives for lacquers, such as, for example, catalysts, levelling agents, dyes, but in particular rheology-controlling agents, such as microgels, NAD's (= non-aqueous dispersions), di-substituted ureas ("sagging control agents"), as well as light-protection agents, optionally in combination with anti-oxidant agents.

Examples of single-component (1K) and two-component (2K) non-aqueous clear lacquer systems, which may be used as the clear

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

lacquer in the process according to the invention, are given in DE-A-38 26 693, DE-A-40 17 075, DE-A-41 24 167, DE-A-41 33 704, DE-A-42 04 518, DE-A-42 04 611, EP-A-0 257 513, EP-A-0 408 858, EP-A-0 523 267, EP-A-0 557 822, WO-92 11 327.

Examples of single-component (1K) or two-component (2K) water-based clear lacquer systems, which may be used as the clear lacquer in the process according to the invention, are given in DE-A-39 10 829, DE-A-40 09 931, DE-A-40 09 932, DE-A-41 01 696, DE-A-41 32 430, DE-A-41 34 290, DE-A-42 03 510, EP-A-0 365 098, EP-A-0 365 775, EP-A-0 496 079, EP-A-0 546 640.

Examples of the clear lacquer powder systems preferably used for producing the transparent coating layer in the process according to the invention are set out in EP-A-0 509 392, EP-A-0 509 393, EP-A-0 522 648, EP-A-0 544 206, EP-A-0 555 705, DE-A-42 22 194, DE-A-42 27 580.

It is possible for the transparent coat to be applied in a single coat or in the form of a plurality of coats of the same or of a plurality of different transparent coating agents. It is, however, expedient for the transparent coating layer to be applied as the fourth coat and comprising only one clear lacquer coating agent. In this regard, it is preferable to use clear lacquer coating agents which have the lowest possible run-off tendency, for example clear lacquers which have a high solids content and a correspondingly adjusted rheological behaviour. Clear lacquer powders are particularly preferred.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Electrically conductive materials, such as, for example, metals, are well suited as the substrate for the process according to the invention. Particularly suitable are, for example, car bodies or parts thereof; they may be of pre-treated or of untreated metal, or of electrically conductive plastics material, or of a plastics material provided with an electrically conductive coat. The first coating layer, comprising the aqueous coating agent (I) is electrophoretically deposited on to these substrates in the usual manner in a dry layer thickness of, for example, 5 to 15  $\mu\text{m}$ , and then stoved, for example at temperatures of between 130 and 180° C.

On to the resultant substrate, which is provided with an ETL coat which has a specific resistance of, in particular,  $10^3$  to  $10^8$  Ohm.cm, is applied the electrophoretically depositable second coating layer, comprising the second coating agent (II), which is different from (I), in a dry layer thickness of, for example, 5 to 35  $\mu\text{m}$ , preferably 10 to 25  $\mu\text{m}$ , and is then also stoved, for example at temperatures of between 130 and 180° C. The second coating layer is generally not electrically conductive, i.e. in the stoved state, it has a specific resistance generally in excess of  $10^9$  Ohm.cm.

The coating obtained from the coating agent (I) as a result of electro-dipcoating serves, in particular, as a protection against any chemical or corrosive attack, with the result that it is advantageous for the entire surface of a three-dimensional substrate, for example a car body, to be coated.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



The coating which is obtained from the coating agent (II) as a result of electro-dipcoating and is electrically insulating in the stoved state may extend, but need not extend, across the entire surface of the three-dimensional substrate; accordingly, a possible double-coating comprises a first coating, covering the entire surface, in electro-dipcoating of a first coating agent (I) and a coat comprising the coating agent (II) by electro-dipcoating, for example, essentially only on the outer regions, in particular the visible surfaces of a three-dimensional substrate, i.e. for example not in narrow hollow spaces of a car body.

The above operation is followed by the spray-application of the third coating layer comprising the colour-giving and/or effect-producing base lacquer in a dry layer thickness of 10 to 25  $\mu\text{m}$ , which thickness is dependent on the shade of colour, for example by compressed-air spraying, airless-spraying or ESTA high-rotation spraying.

Following on the application of the third colour-giving and/or effect-producing coating layer, and after a brief ventilation phase, e.g. at 20 to 80° C, the clear lacquer is applied in a wet-in-wet process. The fourth coating layer of the usual liquid clear lacquer or a clear lacquer powder (in that instance, the application will be in a dry-in-wet process) is applied and the item is then stoved together with the third coating layer, for example at temperatures from 80 to 160° C. It is, optionally, possible for additional layers of clear

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

lacquer, comprising the same or different clear lacquer coating agents, to be applied. According to the invention, the applications are controlled such that the layer thickness of the transparent coating layer or the overall layer thickness of the transparent coating layers is between 40 and 80  $\mu\text{m}$ , preferably between 50 and 60  $\mu\text{m}$ .

It is also possible, although not necessarily preferred, for the colour-giving and/or effect producing base lacquer layer to be applied on to the non-stoved second coating layer in a wet-in-wet process, and for the two coating layers then to be stoved jointly prior to or after the application of the transparent coating layer or layers.

It is also possible to achieve good results when, instead of the base lacquer/clear lacquer structure, a coating layer of a pigmented covering lacquer powder is applied on to the double-layer lacquer coating produced from the coating agents (I) and (II), in a layer thickness of 40 to 90  $\mu\text{m}$ , preferably 50 to 80  $\mu\text{m}$ , and is then stoved, this possibly being followed by the application of one or more clear lacquer layers. In this regard, the covering lacquer powder is based on a known clear lacquer powder binding agent/cross-linking system, as already described above, for example, in connection with clear lacquer powders. The covering lacquer powder contains colour-giving and/or effect-producing pigments such as those described above by way of example for the base lacquers.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

The process according to the invention makes it possible to produce multilayer lacquer coatings, in particular lacquer coatings for motor vehicles with an overall level of properties which is comparable to the state of the art and with an improved lustre and condition of the covering lacquer. It has been found that excellent properties are achieved by the process according to the invention, although said process makes it possible to dispense with the usual sprayed filler layers. Despite a high layer thickness when applying the clear lacquer, the overall layer thicknesses of the multilayer lacquers produced according to the process according to the invention are very low. They are, in particular, of the order of 90 to 130  $\mu\text{m}$ .

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Herberts Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Claims

1. Process for producing a multilayer lacquer coating, whereby a first coating layer of an electrophoretically depositable aqueous coating agent (I) is electrophoretically applied on to an electrically conductive substrate and is then stoved, whereupon further coating layers are applied, according to which process, as the coating agent (I), a coating agent which, in the stoved state, will produce an electrically conductive coating layer is used, whereupon, after stoving of the first coating layer, an electrically insulating second coating layer of an electrophoretically depositable aqueous coating agent (II), which differs from (I), is electrophoretically deposited and stoved, whereupon, as a third coating layer, a base coat of a colour-giving and/or effect-producing coating agent is applied, and a fourth transparent coating layer of a clear lacquer coating agent is applied, the last-mentioned two coats being stoved together, whereupon one or more further transparent coating layers are optionally applied, the overall dry layer thickness of the lacquer structure being between 90 and 130  $\mu\text{m}$ , and the dry layer thickness of the transparent coating layer or of the transparent coating layers being between 40 and 80  $\mu\text{m}$ .

2. Process according to claim 1, which is carried out to lacquer-coat motor vehicles or motor vehicle parts.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



3. Process according to claim 1 or claim 2, in which, for producing the second coating layer, an electro-dipcoat, which has a colour shade which is substantially similar or the same as the coating agent used for producing the third coating layer, is used.

4. Process according to one of the preceding claims, in which the dry layer thickness of the first coating layer is 5 to 15  $\mu\text{m}$ , the dry layer thickness of the second coating layer 5 to 35  $\mu\text{m}$ , and the dry layer thickness of the third coating layer is 10 to 25  $\mu\text{m}$ .

5. Process according to one of the preceding claims, in which the clear lacquer layer or the clear lacquer layers are produced by using a powder coating.

6. A process as claimed in claim 1, substantially as herein described and illustrated.

7. A new coating process, substantially as herein described.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Abstract

In a process for producing a multilayer lacquer coating, eg for motor vehicles, a first coating layer of an aqueous coating agent (I) is electrophoretically applied on to an electrically conductive substrate and is then stoved. As the coating agent (I), a coating agent which, in the stoved state, will produce an electrically conductive coating layer is used. An electrically insulating second coating layer of an aqueous coating agent (II), which differs from (I), is electrophoretically deposited and stoved. A third basic lacquer coating layer of a colour-giving and/or effect-producing coating agent is applied, and a fourth transparent coating layer of a clear lacquer coating agent is applied, the last-mentioned two coats being stoved together. One or more further transparent coating layers may be applied.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |   |                    |
|--|---|--------------------|
| Kategorie°   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
| A  | WO 96 38234 A (HERBERTS & CO GMBH ;BLUM<br>JOACHIM (DE); STRANGHOENER DIETER (DE); E)<br>5. Dezember 1996<br>siehe das ganze Dokument<br>---- | 1                  |
| P,A  | DE 196 33 173 C (HERBERTS GMBH)<br>2. Oktober 1997<br>siehe Anspruch 2<br>----  | 1                  |
| A  | US 5 203 975 A (RICHARDSON EUGENE)<br>20. April 1993<br>siehe das ganze Dokument<br>-----   | 1                  |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04614

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) |            | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----------------------------|------------|---------------------|
| DE 19716234                               | A | 02-04-1998          | NONE                       |            |                     |
| DE 4424299                                | A | 11-01-1996          | CN                         | 1152276 A  | 18-06-1997          |
|   |   |                     | WO                         | 9601737 A  | 25-01-1996          |
|   |   |                     | EP                         | 0770003 A  | 02-05-1997          |
|   |   |                     | JP                         | 10505290 T | 26-05-1998          |
| DE 19517068                               | A | 14-11-1996          | WO                         | 9635518 A  | 14-11-1996          |
|   |   |                     | EP                         | 0828569 A  | 18-03-1998          |
| DE 19519665                               | C | 05-09-1996          | CA                         | 2222803 A  | 05-12-1996          |
|   |   |                     | WO                         | 9638235 A  | 05-12-1996          |
|   |   |                     | EP                         | 0839073 A  | 06-05-1998          |
| WO 9638234                                | A | 05-12-1996          | DE                         | 19519667 C | 06-02-1997          |
|   |   |                     | CA                         | 2222798 A  | 05-12-1996          |
|   |   |                     | EP                         | 0828568 A  | 18-03-1998          |
|   |   |                     | PL                         | 323599 A   | 14-04-1998          |
| DE 19633173                               | C | 02-10-1997          | WO                         | 9807527 A  | 26-02-1998          |
| US 5203975                                | A | 20-04-1993          | MX                         | 9206206 A  | 01-04-1993          |
|   |   |                     | WO                         | 9309191 A  | 13-05-1993          |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**